

⑫特許公報 (B2) 昭55-3834

⑬Int.CI.³H 01 L 33/00
21/205

識別記号

序内整理番号

7377-5 F
7739-5 F

⑭⑮公告 昭和55年(1980)1月26日

発明の数 2

(全5頁)

1

2

⑯Ga_{1-x}In_xN発光素子の製法

⑪特願 昭47-20053

⑫出願 昭47(1972)2月26日
公開 昭49-19782

⑯昭49(1974)2月21日

⑰発明者 新宮秀夫
京都市左京区松ヶ崎小脇町28⑰発明者 大槻徵
京都市左京区田中東春菜町23の1
祥風荘⑰発明者 長村光造
京都市右京区嵯峨野秋街道町16⑰発明者 赤井慎一
大阪市此花区恩貴島南之町60住友
電気工業株式会社大阪製作所内⑰出願人 住友電気工業株式会社
大阪市東区北浜5の15

⑰代理人 弁理士 上代哲司

⑯引用文献

米国特許 3560275(USA)(クラス 148-171)
電子材料 昭46.12 第21~29頁Applied Physics Letters 9(12) 1966.
12. 15 第441~444頁

⑯特許請求の範囲

1 石英ガラス基板、SnO₂をコーティングした
石英ガラス基板、B_p111基板、BAs111
基板、GaP111基板、 α -SiC0001基
板、ZnO0001基板およびサファイア0001
面上に成長させたBeS、ZnO、B_p、又は
GaNの成長層から成る基板、およびBeS若し
くはBeSeから成るグループから選ばれた一種
の基板上に、動作層としてGa_{1-x}In_xN混晶の
層を気相成長せしめることを特徴とするGa_{1-x}
In_xN発光素子の製法。

2 p型のB_p若しくはBAs又は高抵抗のBeS

若しくはBeSeから成る基板上に動作層としてn
型Ga_{1-x}In_xN混晶の層を気相成長せしめること
を特徴とするGa_{1-x}In_xN発光素子の製法。
但し、xは0と1の間の値である。

5 発明の詳細な説明

本発明はGaNとInNの混晶、すなわちGa_{1-x}In_xN($0 < x < 1$)を用いた可視光発光素子
に関するものである。

III-V族化合物半導体を用いた発光素子として
はGaAs_{1-x}P_x($0 < x < 1$)、Ga_{1-x}Al_x
As($0 < x < 1$)、Ga_{1-x}In_xP($0 < x < 1$)、
GaP、Ga_{1-x}Al_xP($0 < x < 1$)、In_{1-x}
Al_xP($0 < x < 1$)等を用いた発光素子がある
が、いずれも赤色、黄色、黄緑色の発光素子しか
得られていない。又深緑色から青色(又は紫色)
の発光素子としてはGaNを用いた発光素子が提
案されている。しかしながらGaNの禁制帯幅は
300 °Kで3.39 eVもあり、光でいえば紫外
光に相当する。従つてGaNを用いて可視光を得
るには適当な不純物準位を介する電子の遷移を用
いることが不可欠となる。この場合、適当な不純
物が存在するかどうかは明らかでなかつた。

本発明はGa_{1-x}In_xN($0 < x < 1$)の均一
な混晶が形成され得ることを明らかにするととも
に、Ga_{1-x}In_xNを用いた優れた可視光発光素
子の製法を提供するものである。

本発明の第1の発明は、電気的にバイアスをかけたとき
に可視光を発する発光素子の製法において、適切な基板上に動作層としてGa_{1-x}In_xN
混晶の層を気相成長せしめることを特徴としている。
ここで、Ga_{1-x}In_xN混晶の層をp-n接合
を含む層とすることができる。又n型Ga_{1-x}In_x
N混晶の層を含むMn構造をもつ層を動作層と
することが出来る。

但しMは金属、iは高抵抗GaN又は
絶縁物の層を意味する。

本発明において、適切な基板としては、石英ガ

ラス基板、 SnO_2 をコーティングした石英ガラス基板、BP111基板、BAs111基板、 α -SiC0001基板、ZnO0001基板、又はサファイア0001面上に成長させたBeS、ZnO, BP若しくはGaNの成長層から成る基板から選択することができる。

更に、n型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ とのヘテロ接合をpn接合として活用するために、適切な基板としてp型のBP若しくはBAsを用いたり、又、高抵抗のBeS若しくはBeSeを基板としてn型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ とのni接合を利用することができる。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例 1 :

本実施例は、GaN結晶とInN結晶とを昇華させて、石英ガラス基板上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長させたものである。GaNとInNの割合を変化させることによってxの値が変化させられた。成長した $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層はウルツ鉱型の結晶構造をもち、石英ガラス基板の面に垂直な方向に、結晶の<0001>方向が配向する傾向があつた。この成長のメカニズムはいわゆるレオタキシャル成長によるものと考えられる。

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層の厚さは5~10μであつた。

次にX線回折により結晶の格子定数を測定し、又光の吸収を測定することにより直接型の禁制帯幅を測定した。

第1図はその測定結果をまとめたものである。図は横軸に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 中のInNのモル比xを、縦軸に禁制帯幅 E_g (eV)と格子定数 a (Å)および c (Å)とを示す。

X線回折の実験により、 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の均一な層が成長していることが分つた。又光の吸収の実験から $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶が直接遷移型の半導体であることが分つた。

第1図から明らかなような $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶においては、格子定数がxとともに直線的に変化し、いわゆるヴエガードの法則が成立することが分る。一方禁制帯幅 E_g はxに対し凹型の曲線を呈し、CaNとInNの E_g を単純に直線で引いたのでは $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の E_g の値を推定できないことを意味している。

次にZn, Cd, Mg, Be, Ge, Cuの様な不純物

をドープすると禁制帯幅に相当するエネルギーの他に別の吸収帯が観測される。第1図の(X)印はZnをドープした $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶に観測される附加的な光吸収のエネルギーを示す。例えば $\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{N}$ (Zn)では2eV以下のエネルギーの吸収が見られ、これは赤色発光用材料としても有用なことを示している。

もしZn, Cdなどの不純物をドープしないときは、石英ガラス基板上に成長させた $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶はn型半導体であり、300Kで1~1000 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ の比電気抵抗を示す。第2図は比較的高抵抗のn型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ 混晶の層に電極を設けた実験を示すもので、図において、1は石英ガラス基板、2は $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層、3はInの蒸着膜、4はAuの微小電極である。電極4を正にバイアスしたとき、電極4の近傍で弱い発光が認められた。(図でhvとして発光を示す)。発光強度は弱いけれども例えば $\text{Ga}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{N}$ で青色の発光が観測されたことは興味深い。

実施例 2 :

本実施例は SnO_2 の導電層をコーティングした石英ガラス基板上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長させたものである。

第3図は本実施例により作成された発光ダイオードの構造を示し、1は石英板、5は導電層、2は $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層でn型半導体である。3と4は電極である。

6は活性窒素中でZnを拡散させたp型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層であるn型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層2の厚さは5~10μ、p型 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層6の厚さは1~2μであり、p層6の比電気抵抗は 10^3 ~ $10^6\text{ ohm}\cdot\text{cm}$ であつた。電極4をプラスにしてバイアスを加えた所、層6から肉眼ではつきり認められる発光が観測された。

発光色はxの大きい所($x \approx 0.6$)で赤から黄色xの小さい所($x \leq 0.3$)で黄緑から深緑色にわたつていた。

実施例 3 :

本実施例では単結晶基板が用いられた。BP, BAsの111面、GaPの111面、 α -SiCの0001面、ZnOの0001面等が用いられた。又サファイア(Al_2O_3)上にエピタキシャル成長させたBeS, ZnO, BP, GaN等を基板として、更にその上に $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ の層を成長さ

ることも可能である。

第4図はこの様な $Ga_{1-x}In_xN$ の層の一例であり、7はサファイアの0001面をもつ基板、8はn型のZnOのエピタキシャル層、そして2はn型の $Ga_{1-x}In_xN$ のエピタキシャル層である。

このウェハに更に高抵抗の $Ga_{1-x}In_xN$ 又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ を成長させれば、容易にいろいろな発光素子用材料が得られる。その構造の一例を第5図に示す。第3図、第4図と同一符号は同じものを示す。第5図で電極3、4の間にバイアスをかけば、高抵抗又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ の層6の部分で発光が観測される。この場合、層2の中のxの値よりも層6の中のxの値を小さくすることによって、外部へ光を取り出し易くすることも可能である。

以上の実施例では、発光に寄与する動作層が $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層そのものである場合について説明したが、他の半導体とのヘテロ接合を含む層を動作層とする発光素子を作ることもできる。例えばp型のBPやBAs又は高抵抗のBeSeと、n型の $Ga_{1-x}In_xN$ とのヘテロ接合を用いれば格子定数の不適合の少い発光素子が得られる。この様な構造の発光素子は特に深緑から青色（又は紫色）にまたがる可視光の発光素子として有用である。更に複数個の発光素子を用いることによ

り、数字や文字等の表示装置を形成することが出来る。

又 $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶を用いた発光素子の効率が向上すれば、緑色から青色（又は紫色）までのレーザー作用を有する高効率発光素子も可能となるであろう。

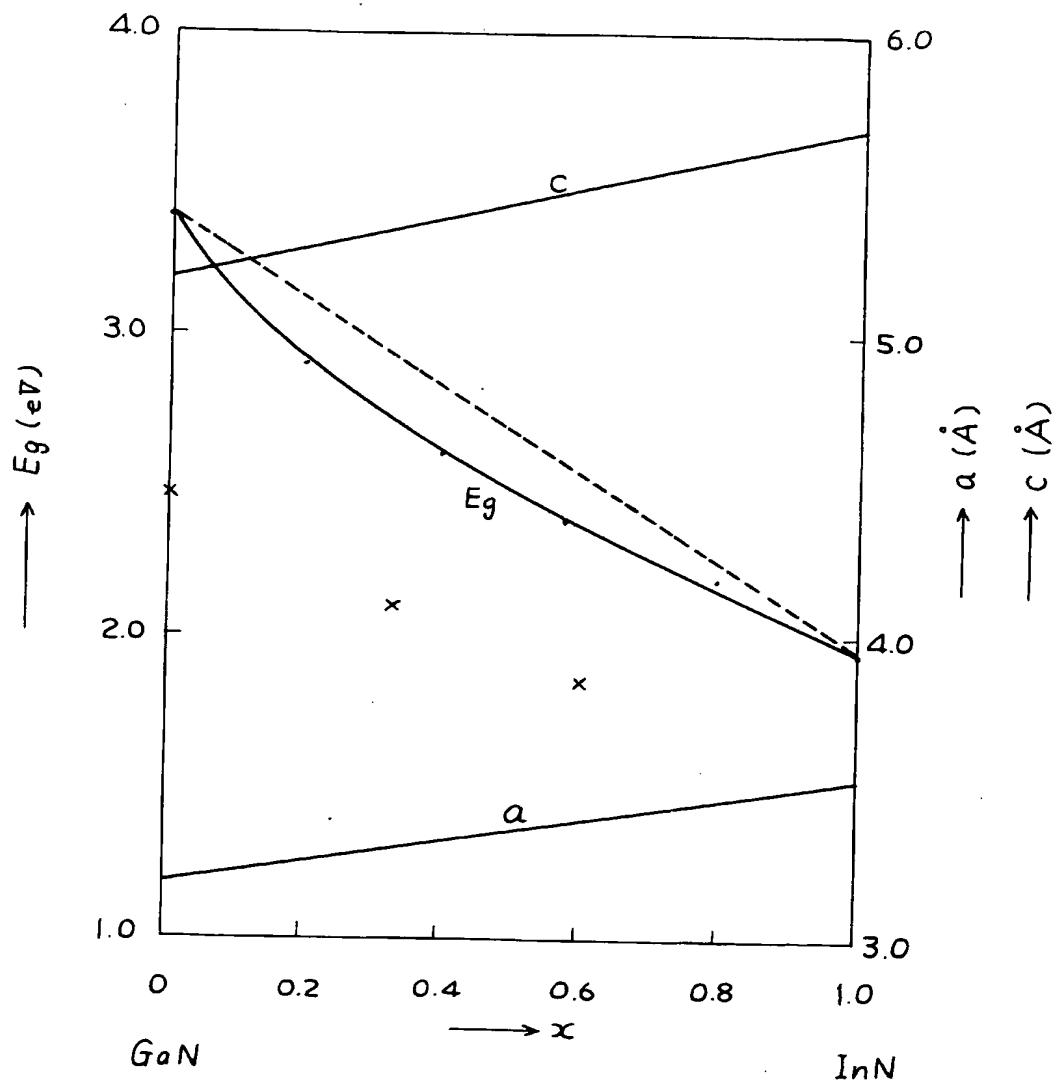
以上述べた如く、本発明は、電気的にバイアスをかけたときに可視光を発する発光素子の製法において、適切な基板上に動作層として $Ga_{1-x}In_xN$ 混晶の層を気相成長せしめることを可能にするもので、従来のGaP, GaAs_{1-x}P_x, In_{1-x}Al_xPなどの半導体では得られなかつた深緑色から青色の発光素子の製作を可能にし、深緑色から青色までの各種表示素子を含む新しい光半導体素子の分野の発展に寄与するものである。

図面の簡単な説明

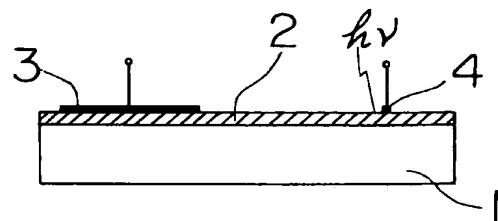
第1図は $Ga_{1-x}In_xN$ ($0 < x < 1$) 混晶の禁制帯幅と、格子定数の変化を示す図で、第2図、第3図および第5図は本発明の実施例を示す断面図で、第4図は第5図に示す発光素子に用いられた $Ga_{1-x}In_xN$ の層を示す図である。

図において、1は石英基板、2はn型 $Ga_{1-x}In_xN$ の層、3は陰極、4は陽極、5は透明な導電層、6は高抵抗又はp型の $Ga_{1-x}In_xN$ の層、7はサファイア単結晶基板、8はZnOのエピタキシャル層である。

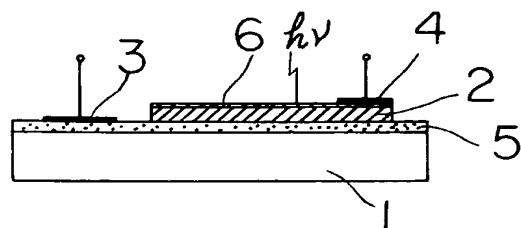
第 1 図



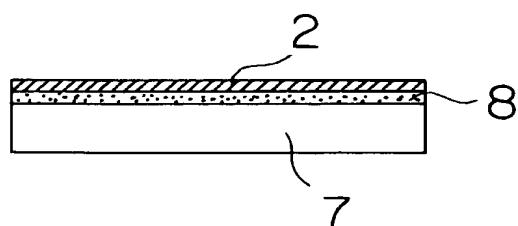
第2図



第3図



第4図



第5図

